

С.Ю. Вишневський<sup>1</sup>, І.М. Дмитрук<sup>1</sup>, А.П. Науменко<sup>1</sup>, Ю.Л. Брікс<sup>2</sup>,  
Ю.Л. Сломінський<sup>2</sup>

## Взаємодія напівпровідникових наночастинок і молекул поліметинового барвника: структурні трансформації і передача збудження

<sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет  
вул. Володимирська 64/13, м. Київ, 01601, Україна, e-mail: S.Vyshnevskyy@univ.kiev.ua

<sup>2</sup>Інститут органічної хімії НАН України, вул. Мурманська 5, Київ, 02660, Україна, e-mail: jbricks@ioch.kiev.ua

У роботі представлені результати дослідження взаємодії молекул ціанінового барвника із наночастинками (НЧ) CdSe у воді. Показано, що в залежності від концентрації барвника спостерігаються різні прояви їх взаємодії. Так, в присутності НЧ, для концентрацій барвника  $1 \times 10^{-5}$  М і більше спостерігається поява інтенсивної смуги поглинання, що відповідає J-агрегатам барвника. Натомість при концентраціях порядку  $3 \times 10^{-6}$  М відбувається модифікація поверхні НЧ молекулами барвника. При цьому спостерігається гасіння люмінесценції носіїв, захоплених поверхневими дефектами із одночасним підсиленням екситонної смуги наночастинок. Ми встановили, що ефект пасивації поверхні істотно послаблюється у випадку, коли концентрація поверхнево-активної речовини – L-цистеїну (ПАР) підтримується сталою при розведенні базового розчину наночастинок необхідне для запобігання їх злипанню і випадінню в осад. Проте в присутності барвника злипання НЧ та випадіння осаду не спостерігалось навіть при зменшенні концентрації ПАР з 1,6 до 0,08 мг/мл.

**Ключові слова:** напівпровідникові наночастинки, поліметинові барвники, J-агрегати, оптичне поглинання, фотолюмінесценція, пасивація поверхні.

Стаття постуила до редакції 04.05.2013; прийнята до друку 15.06.2013.

### Вступ

Останнім часом на додачу до публікацій, присвячених поліметиновим барвникам (ПБ) та їх агрегатам [1 - 3], з'являється все більше робіт, присвячених дослідженням взаємодії ПБ із напівпровідниковими та металевими наночастинками (НЧ) [4 - 9]. Це пов'язано із можливістю застосування таких систем в якості матеріалів для сонячних елементів, наприклад комірок Гретцеля [10]. Пошук нових матеріалів для сонячної енергетики є одним з перспективних напрямків сучасних досліджень. [11 - 13] Напівпровідникові наночастинки групи  $A_2B_6$  також є важливим об'єктом для досліджень завдяки великій області їх можливого практичного застосування. [14] Зокрема важливим є питання використання НЧ в якості люмінесцентних міток для біологічних досліджень [15, 16]. Можливість отримання [17] слабкотоксичних наночастинок, наряду із їх люмінесцентними властивостями робить їх перспективним об'єктом для застосувань в біологічних дослідженнях.

Поєднання двох таких об'єктів як НЧ та

поліметинові барвники в одну світлопоглинаючу систему на сьогодні є актуальною і малодослідженою задачею. В роботі [5] показано, що при взаємодії J-агрегатів ціанінових барвників із наночастинками можливо суттєво покращити їх люмінесцентні властивості завдяки резонансній передачі енергії. Можлива передача збудження як від частинки до барвника, так і навпаки. Загалом, метод електростатичного формування пар із резонансною передачею енергії добре описано в роботі [6].

Окремою важливою, проте малодослідженою задачею є вивчення самого механізму адсорбції барвника на поверхні НЧ, а також того, як агрегація на поверхні напівпровідникової наночастинки впливає на поглинання світла, загасання збудженого стану та на фотоіндуковані деградаційні процеси в барвнику. На сьогодні немає завершеної моделі взаємодії барвника з наночастинками в розчині. В залежності від концентрації барвника, концентрації наночастинок, а також від їх співвідношення спостерігатиметься різна картина. Так у роботі [7] показано, що в залежності від відношення концентрації барвника до концентрації НЧ можливим

є переважання в розчині вільного агрегату, агрегату зв'язаного із частинкою, та зв'язаного мономера. В тій же роботі показано, що можливим є випадок, коли присутність НЧ заважає утворенню агрегатів барвника, внаслідок адсорбції молекул барвника на поверхні НЧ. З іншого боку з літератури (наприклад, [9]) відомо, що присутність НЧ зазвичай сприяє утворенню агрегатів.

В даній роботі ми представляємо експериментальні результати дослідження взаємодії наночастинок CdSe та молекул ПБ. В наступній частині описано експериментальні процедури та вимірювання. В частині 3 представлено експериментальні результати та обговорення.

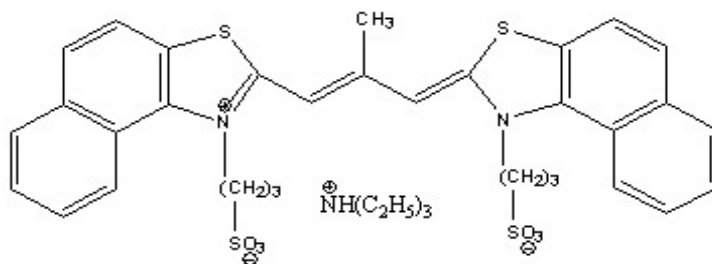
## I. Приготування зразків, вимірювання

У роботі використовувались наночастинок CdSe, вирощені у водному розчині за методом, описаним в роботі [18]. В 9,25 мл дистильованої води змішувались 0,75 мл 0,05 М розчину  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$  із 2 мг  $\text{CdCO}_3$ , до них додавалось 15 мг  $\text{NaOH}$  та 16 мг L-

цистеїну. Ріст частинок відбувався при постійному перемішуванні протягом доби в затемненому приміщенні при температурі 20 - 25<sup>0</sup>С.

Поліметиновий барвник було отримано стандартним методом [19], конденсацією 3-(2-метилнафто[1,2-d]тіазолій-1-іл)пропансульфоната з триетилортоацетатом в розплаві фенолу в присутності триетиламіну. Структура барвника підтверджена даними ПМР-спектра та елементного аналізу. Формулу барвника зображено на рис. 1.

Стоковий розчин барвника готувався наступним чином: до 2 мг барвника додавалось 4,0 мл дистильованої води. В подальшому отриманий 0,00065 М розчин розводився водою до потрібних концентрацій. В наших експериментах досліджувались 11 варіантів розчинів. Розчини 1 - 11 були приготовані наступним чином: отриманий за описаною вище методикою розчин НЧ розводився дистильованою водою у пропорціях, зазначених в таблиці 1, при цьому у всі розчини окрім розчину 9 додавалась поверхньоактивна речовина – L-цистеїн (ПАР) в кількостях, необхідних для підтримання її концентрації на рівні 1.6 мг/мл, після перемішування додавався барвник. Кінцеві концентрації ПАР та барвника в розчинах наведено в таблиці 1.



**Рис. 1.** Формула барвника (триетиламмонієва сіль 3-[2-(2-метил-3-[1-(3-сульфонатопропіл)нафто[1,2-d][1,3]тіазол-1-іум-2-іл]-2-пропен-1-іліден}нафто[1,2-d][1,3]тіазол-1(2H)-іл]-1-пропансульфонату)

**Таблиця 1**

Досліджувані розчини

	Співвідношення об'ємів базового розчину НЧ і води	Концентрація L-цистеїну	Концентрація барвника
Розчин 1	3:7	1,6 мг/мл	$1 \times 10^{-5}$ М
Розчин 2	1:4	1,6 мг/мл	$1 \times 10^{-5}$ М
Розчин 3	1:9	1,6 мг/мл	$1 \times 10^{-5}$ М
Розчин 4	1:1	1,6 мг/мл	-
Розчин 5	1:1	1,6 мг/мл	$1 \times 10^{-5}$ М
Розчин 6	1:1	1,6 мг/мл	$2 \times 10^{-5}$ М
Розчин 7	1:1	1,6 мг/мл	$3 \times 10^{-5}$ М
Розчин 8	1:1	1,6 мг/мл	$4 \times 10^{-5}$ М
Розчин 9	3:97	0,05 мг/мл	$3 \times 10^{-6}$ М
Розчин 10	5:95	1,6 мг/мл	$3 \times 10^{-6}$ М
Розчин 11	1:1	1,6 мг/мл	$3 \times 10^{-6}$ М

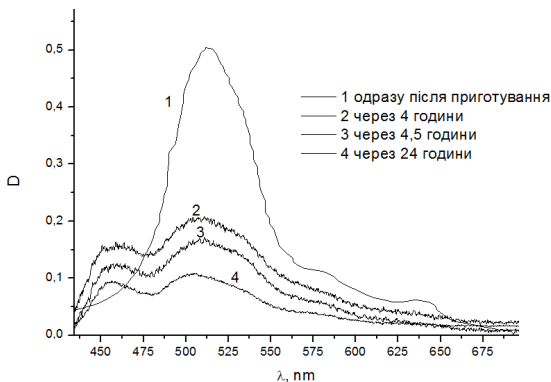
В якості джерела випромінювання для запису спектрів поглинання було використано галогенову лампу розжарювання. Одногратковий монохроматор МДР-3 використовувався для запису спектрів поглинання та люмінесценції. Збудження люмінесценції відбувалось за допомогою напівпровідникового лазера із  $\lambda = 406$  нм. Всі вимірювання проводились при температурі  $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$ .

## II. Результати та обговорення

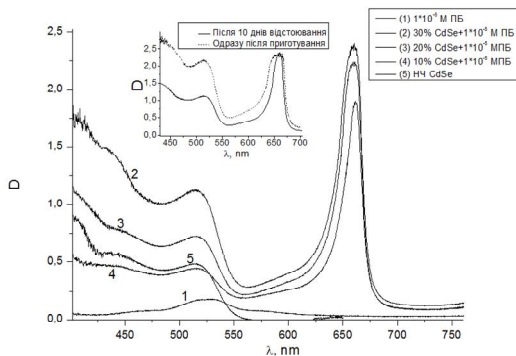
### А) Спектри поглинання розчинів НЧ+барвник

На рис. 2 зображено спектри поглинання водних розчинів барвника (а) та барвника в присутності НЧ (б).

Пік смуги поглинання наночастинок CdSe знаходиться поблизу 525 нм, що відповідає наночастинкам, діаметром 2,5 нм. Розмір НЧ оцінено згідно із роботою [20]. З рис. 2,а і рис. 2,б видно, що смуга поглинання НЧ лежить між смугами поглинання димеру (515 нм) та мономеру (580 нм) ПБ. J-агрегатам барвника відповідає вузька смуга поглинання із максимумом при 660 нм. З рис.2,б



а



б

Рис. 2.а) Спектри поглинання водного розчину ПБ після приготування, через 4 години, через 4,5 години та через 1добу після приготування.

б) Спектри поглинання розчину НЧ та розчинів 1-3. Довжина кювети 1 см. На вставці зображено спектри поглинання розчину НЧ, розведеного водою в пропорції 3:7 із ПБ концентрацією  $1 \times 10^{-5}$  М, одразу після приготування(пунктир) та після 10 днів відстоювання(суцільна).

добре видно, що смуги поглинання НЧ (крива 5) та барвника (крива 1) знаходяться поблизу одної. Близьке положення смуг поглинання свідчить на користь можливості передачі збудження в системі НЧ+барвник.

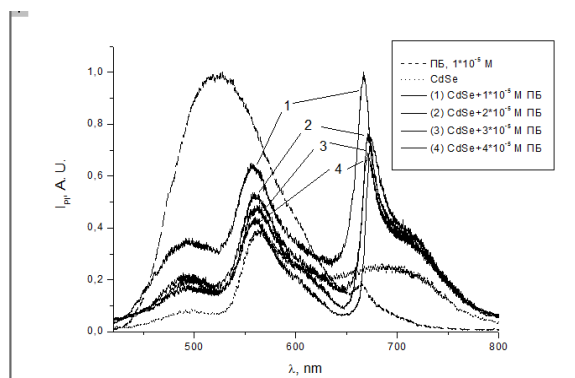
На рис. 2,б спостерігається поява смуги поглинання світла J-агрегатами барвника в присутності НЧ. Можливою причиною цього є локальне підвищення концентрації барвника в околі наночастинок, внаслідок існування градієнту електромагнітного поля навколо наночастинок і відповідної взаємодії із полярними молекулами барвника, що призводить до утворення більшої кількості агрегатів. Також помітно зменшення поглинання світла наночастинами після 10 днів відстоювання розчину, при цьому пік смуги поглинання J-агрегатів лишився такої ж інтенсивності, відбулося тільки його звуження. Також спостерігалось випадіння осаду в кюветі із розчином, що є імовірною причиною зменшення величини поглинання світла наночастинами. Перед додаванням барвника розчини НЧ були розведені дистильованою водою у відповідних пропорціях.

Більшому розведенню базового розчину НЧ водою відповідає менша висота смуги поглинання J-агрегатів, тобто є залежність між кількістю наночастинок в розчині та кількістю утворених агрегатів.

### В) Люмінесценція

На рис.3 зображено спектри люмінесценції розчинів НЧ, НЧ+барвник та чистого барвника. При концентрації  $1 \times 10^{-5}$  М інтенсивнішою є широка короткохвильова смуга люмінесценції барвника, смуга J-агрегатів порівняно з нею слабка. Натомість в присутності НЧ спостерігається інтенсивна смуга люмінесценції J-агрегатів. При однаковій концентрації барвника (пунктирна крива та крива 1) спостерігається значна відмінність у спектрах фотолюмінесценції (ФЛ) розчинів барвника та барвника з наночастинами. Імовірно, НЧ сприяють утворенню J-агрегатів. Окрім цього відбувається підсилення смуги люмінесценції J-агрегатів, при цьому, як було зазначено вище, положення смуг поглинання НЧ та барвника близькі. Також зростає інтенсивність люмінесценції наночастинок – спостерігається підсилення всього контуру люмінесценції НЧ. Можливою причиною є модифікація поверхні НЧ при взаємодії із барвником.

З рис. 3 видно, що інтенсивність люмінесценції спадає із підвищенням концентрації барвника. На нашу думку при таких концентраціях відбувається злипання частинок із барвником та утворення агрегатів, які випадають в осад. На користь цього свідчить утворення неоднорідностей в розчині при відстоюванні. Окрім цього спостерігається деградація смуги J-агрегатів з часом. Можливою причиною цього є лужність отриманого розчину НЧ. Так само з часом слабшає і свічення НЧ в розчинах із барвником. При цьому на контурі випромінювання спостерігається провал, що відповідає поглинанню світла J-агрегатами барвника. Тобто незважаючи на деградацію смуги люмінесценції J-агрегатів, самі

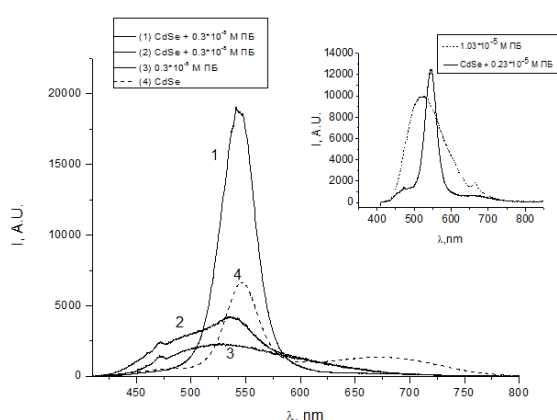


**Рис. 3.** Нормовані спектри люмінесценції розчинів НЧ з барвником різної концентрації (розчини 5-8). Крапками зображено спектр люмінесценції НЧ без барвника (розчин 4), пунктиром - спектр барвника в концентрації  $1 \times 10^{-5}$  М без наночастинок.

агрегати лишаються стабільними протягом тривалого часу. На спектрах поглинання розчину НЧ+барвник смуга поглинання J-агрегатів присутня протягом місяця після приготування розчину.

### С) Пасивація поверхні НЧ барвником

В ході роботи було помічено, що в присутності барвника інтенсивність люмінесценції наночастинок підвищується. Проте розглянута вище концентрація барвника, імовірно є надто високою для стабільності розчину. З часом спостерігається випадіння осаду, а також помутніння придонної частини розчину в кюветі. Так само на спектрах поглинання (див. вставку до рис. 2) видно зменшення поглинання світла наночастинами з часом. Тому було приготовано розчин 9, шляхом розведення розчину 8 та додаванням розчину НЧ. Спектр люмінесценції отриманого розчину зображено на вставці до рис. 4. Після змішування було помічено вузький пік 550 нм,



**Рис. 4.** Спектри люмінесценції розчину НЧ (крива 4), розчинів 10 (крива 2), 11 (крива 1) та розчину ПБ (крива 3). Концентрація барвника  $3 \times 10^{-6}$  М. Криві 2 і 3 збільшені в 30 разів. На вставці зображено спектри люмінесценції чистого ПБ ( $1 \times 10^{-5}$  М) (пунктир), та розчину 9 : барвника ( $2,3 \times 10^{-6}$  М) з розведеними НЧ (суцільна крива).

який відповідає люмінесценції НЧ та широкий фон, що відповідає люмінесценції барвника. Для порівняння приведено спектр люмінесценції більш концентрованого розчину барвника, записаний в тих же умовах. Розчин 9 лишився стабільним протягом довгого часу, осад не випадав.

На рис. 4 зображено спектри люмінесценції розчинів НЧ, розведених водою 1:19 та 1:1 (криві 2 і 1 відповідно) із додаванням барвника в концентрації  $3 \times 10^{-6}$  М. Також зображено спектр люмінесценції нерозбавленого розчину НЧ та розчину барвника при концентрації  $3 \times 10^{-5}$  М.

Так само як і для розчину 9, для розчину 11 спостерігається значне підсилення екситонної люмінесценції наночастинок із одночасним гасінням довгохвильового крила люмінесценції, яке обумовлене люмінесценцією дефектів на поверхні НЧ. Причому контур випромінювання складається лише з високоінтенсивного піку 550 нм, порівняно з яким випромінювання барвника практично відсутнє. При цьому інтенсивність екситонної смуги приблизно втричі вища, за інтенсивність нерозбавленого розчину НЧ без додавання барвника. На нашу думку вищеописана поведінка спектрів ФЛ добре пояснюється модифікацією поверхні НЧ при взаємодії з молекулами барвника. Відбувається пасивація поверхні НЧ, при якій барвником або його фрагментами, імовірно, перекриваються обірвані зв'язки та дефекти на поверхні, які призводять до безвипромінювальної рекомбінації носіїв заряду і гасіння екситонної люмінесценції. На рис. 4 спостерігається відмінність між спектрами ФЛ розчину 10 та розчинів 9 і 11, а саме відсутність у випадку розчину 10 інтенсивного піку 550 нм. Основною відмінністю між розчинами 9 і 10 є те, що при приготуванні розчину 10 концентрація поверхнево активної речовини L-цистеїну, підтримувалась сталою при розведенні базового розчину НЧ водою, натомість при приготуванні розчину 9 концентрація L-цистеїну в розчині зменшувалась. Тобто спостерігається різна картина при близьких концентраціях НЧ та барвника, але різних концентраціях ПАР. Логічно припустити, що при меншій концентрації ПАР або більшій концентрації НЧ барвнику легше причепитися до частинки ніж у випадку коли відношення концентрації ПАР до концентрації НЧ вище. У роботі [12] також наголошується на тому, що взаємодія із ПАР може істотно вплинути на формування гібридних наноструктур барвник+НЧ. На нашу думку барвник, що взаємодіє із частинкою, виступає в якості стабілізатора поряд із L-цистеїном або замість нього. На користь цього свідчить те, що розчин, в якому при розведенні не підтримувалась концентрація ПАР (розчин 9) лишився стабільним протягом значного часу, осад не випадав, злипання частинок не спостерігалось.

## Висновки

Нами було отримано систему із резонансною

передачею енергії від напівпровідникових НЧ до J-агрегатів досліджуваного барвника. Також було показано, що для цього барвника присутність НЧ сприяє утворенню J-агрегатів.

На прикладі досліджуваного барвника продемонстровано можливість додаткової пасивації поверхні напівпровідникових наночастинок поліметиновими барвниками. При значеннях концентрації барвника порядку  $1 \times 10^{-5}$  М і більше в розчині відбуваються процеси неконтрольованої агрегації, що призводить до випадіння осаду та помутніння розчину. Проте при значеннях концентрації барвника  $3 \times 10^{-6}$  М і менше, барвник вступає в ролі стабілізатора, а також модифікує поверхню НЧ. Спостерігався перерозподіл інтенсивностей в спектрі люмінесценції НЧ: внаслідок пасивації поверхні НЧ ПБ підвищується

інтенсивність екситонної смуги НЧ із одночасним зменшенням інтенсивності люмінесценції носіїв, захоплених поверхневими дефектами. Також було показано, що на взаємодію НЧ та барвника впливає не тільки співвідношення їх концентрацій, а і співвідношення між концентраціями НЧ та ПАР. При зниженні концентрації L-цистеїну, ПБ починає сам виступати в якості стабілізатора і заважає преципітації наночастинок. При цьому пасивація поверхні відбувається ефективніше.

**Вишневський С.Ю.** – аспірант;  
**Дмитрук І.М.** – д.ф.-м.н., професор;  
**Науменко А.П.** – к.ф.-м.н., с.н.с.;  
**Брікс Ю.Л.** – к.х.н., с.н.с.;  
**Сломінський Ю.Л.** – к.х.н., с.н.с., пров.н.с..

- [1] B.I. Shapiro, *Uspehi himii* 75, (2006).
- [2] I.I. Fylymonova, S.L.Yefimova, A.V. Sorokin, *Functional Materials* 3, (2012).
- [3] L.M. Nikolenko, A.V. Ivanchihina, *Himija visokih jenergij* 44(6), 546 (2010),.
- [4] B.I. Shapiro, E.S. Kol'cova, A.G. Vituhnovskij, D.A. Chubich, A.I. Tolmachev, Ju.L. Slominskij, *Rossijskie nanotehnologii*, 6(7-8), 83 (2011).
- [5] Brian J. Walker, Gautham P. Nair, Lisa F. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* 131(28), 9625 (2009).
- [6] Jonathan E. Halpert, Jonathan R. Tischler, Gautham Nair, Brian J. Walker, Wenhao Liu, Vladimir Bulovic, and Mounji G. Bawendi, *J. Phys. Chem. C* 113, 9986 (2009).
- [7] Eric A. McArthur, Jacqueline M. Godbe, Daniel B. Tice, and Emily A. Weiss, *J. Phys. Chem. C* 116, 6136 (2012).
- [8] M.A. Kurandina, S.B. Brichkin, V.F. Razumov, *JaL"ChIK-2002.* 1, 305.
- [9] L.M. Nikolenko, S.B. Brichkin, V.F. Razumova, *Izvestija Akademii nauk. Serija himicheskaja*, 6, (2011).
- [10] M. Grätzel, *J. Photochem, Photobiol. C* 4, 145, 2003.
- [11] H. Choi, R. Nicolaescu, S. Paek, J. Ko, P.V. Kamat, *ACS Nano* 5, 9238 (2011).
- [12] K. Sandeep, G.D. Scholes, *Microchim, Acta*, 160, 315 (2008).
- [13] D.M. Freik, V.M. Chobanjuk, M.O. Galushhak, O.S. Krinic'kij, G.D. Mateik, *Fizika i himija tverdogo tila* 13(1), 7 (2012).
- [14] D.V. Korbutjak, O.V. Kovalenko, S.I. Budzuljak, S.M. Kalitchuk, I.M. Kupchak, *Ukr. fiz. zhurn. Ogljadi* 7(1), 48 (2012).
- [15] Feng Wang, Wee Beng Tan, Yong Zhang, Xianping Fan and Minquan Wang, *Nanotechnology* 17, R1, (2006).
- [16] Daniele Gerion, Fabien Pinaud, Shara C. Williams, Wolfgang, J. Parak, Daniela Zanchet, Shimon Weiss, and A. Paul Alivisatos. *J. Phys. Chem. B* 105, 8861 (2001).
- [17] Christian Kirchner, Tim Liedl, Stefan Kudera, Teresa Pellegrino, Almudena Mun ~oz Javier, Hermann E. Gaub, Sonja Stolzle, N. Fertig, Wolfgang J. Parak, *NANO LETTERS* 5(2), (2005).
- [18] Yeon-Su Park, Andriy Dmytruk, Igor Dmitruk, Atsuo Kasuya, Motohiro Takeda, Noriaki Ohuchi, Yukihiro Okamoto, Noritada Kaji, *ACS Nano*, 4(1), 121 (2010).
- [19] F.M. Hamer, *The cyanine dyes and related compounds* (New York, London, 1964).
- [20] Yu.Yu. Bacherikov, M.O. Davydenko, A.M. Dmytruk, I.M. Dmitruk, R.M. Lytvyn, I.V. Prokopenko and V.R. Romanyuk, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics* 9, 75 (2006).

S.Yu. Vyshnevskyy, I.M. Dmytruk, A.P. Naumenko, Yu.L. Briks, Yu.L. Slominskii

## **Interaction of Semiconductor Nanoparticles And Molecules of Polymethine Dye: Structural Transformation and Excitation Transfer**

The results of the studying the interaction of cyanine dye molecules with CdSe nanoparticles (NPs) in aqua solution are presented. It is shown that depending on the dye concentration there are could be observed different manifestations of the interaction. Thus, in the presence of NPs for concentrations of dye  $1 \times 10^{-5}$  M or more there is the appearance of intense absorption bands corresponding to the J-aggregates of dye. Instead, there is surface modification of NPs by dye molecules, at dye concentrations near  $3 \times 10^{-6}$  M. Quenching of surface defect's luminescence with simultaneous enhancement exciton band of the nanoparticles was observed. We found that the effect of surface passivation significantly weakened when the concentration of surfactant maintained constant at a dilution of base NP solution by water. Maintaining a constant concentration of L-cysteine at a dilution of colloidal solution of nanoparticles is necessary to prevent sticking and loss of sediment. However, NPs sticking and sediment loss was not observed even with a decrease of surfactant concentration from 1.6 to 0.08 mg/ml, in presence of the dye.

**Keywords:** semiconductor nanoparticles, polymethine dyes, J-aggregates, optical absorption, luminescence, surface passivation.